



TITLE:

カゴメ格子遷移金属フッ化物における多様な基底状態と磁場誘起相転移(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

後藤, 真人

CITATION:

後藤, 真人. カゴメ格子遷移金属フッ化物における多様な基底状態と磁場誘起相転移. 京都大学, 2017, 博士(理学)

ISSUE DATE:

2017-03-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k20197>

RIGHT:

学位規則第9条第2項により要約公開; 許諾条件により要約は2018-01-01に公開

(続紙 1)

京都大学	博 士（理 学）	氏名	後藤 真人
論文題目	カゴメ格子遷移金属フッ化物における多様な基底状態と磁場誘起相転移		
<p>（論文内容の要旨）</p> <p>本論文はカゴメ格子を有するフッ化物$A^I_2B^IM^{III}_3F_{12}$（A, B：アルカリ金属、M：3<i>d</i>遷移金属）の結晶構造と磁性について報告したものである。カゴメ格子反強磁性体は、量子揺らぎとスピンプラストレーションの協奏効果によるスピン液体状態や1/3磁化プラトーなどの多様な基底状態や磁場誘起相の発現の舞台として近年特に注目されている。一方で、カゴメ格子反強磁性体の磁気状態は構成する磁性イオン（磁気異方性やジャロシンスキー・守屋（DM）相互作用等）や結晶構造（格子歪みや面間相互作用等）に強く依存するため、カゴメ格子のプラストレーション効果に対する統一的理解を得るには系統的な実験的研究が重要であり、多彩な化合物の開拓が求められている。そこで本研究では、新奇磁性の探索及びカゴメ格子のスピンプラストレーション効果を解明することを目的に、多彩な化合物群の開拓に適した手段である磁性サイトの秩序化を用いて、合成が困難であるフッ化物において多彩なカゴメ化合物群$A^I_2B^IM^{III}_3F_{12}$（A, B：アルカリ金属、M：3<i>d</i>遷移金属）の開拓を試み、得られた化合物の結晶構造と磁性を精査した。第1章で研究背景、第2章で実験方法、第3章で合成結果及びTi系（$S = 1/2$）、V系（$S = 1$）、Cr系（$S = 3/2$）の三つのスピン系の結晶構造と磁性、そして第4章で結論を述べた。以下に第3章の概略を説明する。</p> <p>3章1節では合成結果について記述した。様々なA, B, Mの組み合わせにおいて$A_2BM_3F_{12}$の合成を試みた結果、Ti系（$S = 1/2$）、V系（$S = 1$）、Cr系（$S = 3/2$）の合計8個の化合物を発見し、フラックス法によりそれらの単結晶の育成に成功した。特に磁性イオンがTi^{3+}（$S = 1/2$）のカゴメ化合物は初めてであり、$S = 1/2$のカゴメ格子反強磁性体の研究において主流であるCu^{2+}系の化合物よりもDM相互作用が非常に小さいと予想される。過去に報告されているMn^{3+}系（$S = 2$）も合わせると、量子揺らぎの強い$S = 1/2$の系から古典系に近い$S = 2$の系までを網羅したことになり、これまでで最も多彩なカゴメ化合物群を得ることに成功した。</p> <p>3章2節では$A_2BTi_3F_{12}$（$S = 1/2$）の結晶構造と磁性について述べた。単結晶を用いた構造解析の結果、Ti系（$S = 1/2$）の三つの化合物$Rb_2NaTi_3F_{12}$、$Cs_2NaTi_3F_{12}$、$Cs_2KTi_3F_{12}$は結晶構造が単斜晶であり、Ti^{3+}が少し歪んだカゴメ格子を形成していることが判明した。カゴメ格子の歪みはアルカリ金属イオン半径が大きいほど小さくなる傾向がある。三つの化合物は全てワイス温度が−45 K程度であり、反強磁性的相互作用が支配的であるにも関わらず、2 Kまで磁気秩序を示さない。これはDM相互作用が非常に小さいことを反映している。また、カゴメ格子の歪みが小さくなるにつれて、低温での磁化率の大きさと磁気異方性が小さくなる。強磁場磁化測定と比熱測定の結果から、$Rb_2NaTi_3F_{12}$、$Cs_2NaTi_3F_{12}$、$Cs_2KTi_3F_{12}$の基底状態がそれぞれ約1/3のnearly free spinを含む2成分状態、gaplessな1成分の無秩序基底状態、gappedな1成分の無秩序基底状態であることが判明した。これらの結果から理想的な$S = 1/2$のハイゼンベルグ型カゴメ格子反強磁性体の基底状態がgappedであることが暗示される。さらに、カゴメ格子の歪みが小さい$Cs_2NaTi_3F_{12}$と$Cs_2KTi_3F_{12}$は、強磁場磁化過程において印加磁場</p>			

の方向によらず 1/3 磁化プラトー的挙動を示す。これは $S = 1/2$ の量子揺らぎとカゴメ格子の適度な歪みによって安定化されていると考えられる。

3 章 3 節では $A_2BV_3F_{12}$ ($S = 1$) の結晶構造と磁性について述べた。V 系 ($S = 1$) の三つの化合物 $Rb_2NaV_3F_{12}$, $Cs_2NaV_3F_{12}$, $Cs_2KV_3F_{12}$ は結晶構造が単斜晶であり、 V^{3+} が少し歪んだカゴメ格子を形成している。三つの化合物の磁性は似通っており、詳細は磁化の異方性に依存する。V 系では軌道の寄与により高温から大きな異方性が現れる。磁気異方性の効果は主に異方的な g 因子とイジング的単一イオン異方性に分けられる。V 系においても反強磁性的相互作用が支配的であり、低温でスピンの面がカゴメ面に垂直な 120° 型構造を伴った反強磁性秩序を形成する。磁場をカゴメ面に垂直方向に印加した場合には強磁場磁化過程において明瞭な 1/3, 2/3 磁化プラトーが現れる。これらのプラトーはイジング的異方性によって安定化されている。特に 2/3 磁化プラトーはカゴメ格子反強磁性体において初めて観測された現象であり、スピンプラストレーション、イジング的異方性、カゴメ格子の歪みの協奏効果によって生じている。また、カゴメ面に平行方向に印加した場合には、磁化プラトー状態の不安定化により飽和磁化の 1/3 及び 2/3 において磁化の飛びが生じる。

3 章 4 節では $A_2BCr_3F_{12}$ ($S = 3/2$) の結晶構造と磁性について述べた。Cr 系 ($S = 3/2$) の二つの化合物 $Cs_2NaCr_3F_{12}$, $Cs_2KCr_3F_{12}$ も少し歪んだカゴメ格子を形成している。 $Cs_2KCr_3F_{12}$ ではカゴメ格子の歪みは非常に小さくカゴメ格子は理想的に近い。磁化率測定の結果から、二つの化合物はワイス温度が -40 K 程度であり、 6 K 程度でスピン面がカゴメ面に平行な 120° 型構造を伴った反強磁性秩序を形成する。磁気相転移温度以下では、小さな磁気異方性が現れる。さらに、強磁場磁化過程において印加磁場の方向によらず 1/3 磁化プラトー的挙動が現れる。

本研究において、Ti 系 ($S = 1/2$), V 系 ($S = 1$), Cr 系 ($S = 3/2$) の合計 8 個のカゴメ化合物 $A^I_2B^IM^{III}_3F_{12}$ を発見し、それらの化合物の単結晶の育成に成功した。三つの系の磁性を比較することにより、 $S = 1/2$ の量子揺らぎがカゴメ格子反強磁性体における非磁性基底状態の形成に対して非常に重要であることが明らかになった。また、 $S = 1/2$ から $S = 3/2$ のカゴメ格子反強磁性体において 1/3 磁化プラトーが共通のふるまいであることが示唆された。

本研究成果はカゴメ格子反強磁性体のスピンプラストレーション効果に対する統一的理解につながる重要な成果であると考えられる。

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

カゴメ格子反強磁性体におけるスピンプラストレーションと量子揺らぎの協奏が織りなす新奇な基底状態や強磁場下での磁気状態の解明は物性科学分野における最も重要な課題の一つであり、そのためには実験的研究を進めることが不可欠である。しかしながら、その磁気状態は磁気異方性や格子歪み等の理想からのずれに強く依存するため、統一的な理解を得るためには系統的な研究を行う必要がある。

以上の観点から申請者は変型パイロクロアの秩序型構造をもつ弗化物 $A^I_2B^IM^{III}_3F_{12}$ (A, B : アルカリ金属、 M : $3d$ 遷移金属) に着目し、カゴメ格子を有する多彩な物質系の開拓を行い、 $M^{3+} = Ti^{3+}$ ($S = 1/2$), V^{3+} ($S = 1$), Cr^{3+} ($S = 3/2$)の合計8個の化合物を発見している。また、得られた単結晶試料に対して磁化測定を中心に系統的な研究を行うことで以下の知見を得ている。

(1) $M^{3+} = Ti^{3+}$ ($S = 1/2$), V^{3+} ($S = 1$), Cr^{3+} ($S = 3/2$)のいずれの化合物も M^{3+} が少し歪んだカゴメ格子を形成している。また、いずれもワイス温度が $-45 \sim -30$ K程度であり反強磁性的相互作用が支配的である。

(2) 磁化測定及び比熱測定の結果から、 $M^{3+} = Ti^{3+}$ ($S = 1/2$)の三つの化合物はいずれも磁気秩序を示さないが、その基底状態はカゴメ格子の歪みに強く依存することを明らかにした。この歪みに対する基底状態の変化から、申請者は理想的な $S = 1/2$ のハイゼンベルグ型カゴメ格子反強磁性体の基底状態を提案している。また、強磁場磁化過程において印加磁場の方向に依らず $1/3$ 磁化プラトーの兆候を発見した。

(3) 申請者は $M^{3+} = V^{3+}$ ($S = 1$)の三つの化合物がいずれもイジング的異方性をもち低温で 120° 型構造を伴った反強磁性秩序を形成することを明らかにした。また、強磁場磁化過程において $1/3$, $2/3$ 磁化プラトーを含む多様な磁場誘起相を発見しており、これらの相がスピンプラストレーションとイジング的異方性とカゴメ格子の歪みの協奏効果によって生じていると論じている。

(4) 申請者は $M^{3+} = Cr^{3+}$ ($S = 3/2$)の二つの化合物はいずれも低温で 120° 型構造を形成するが、そのスピン面は V^{3+} 系とは異なることを見出した。また、強磁場磁化過程において印加磁場の方向に依らず $1/3$ 磁化プラトーの兆候を発見した。

本論文では、これらの結果からカゴメ格子反強磁性体の基底状態における量子揺らぎや磁気異方性の役割を明らかにしており非常に意義深い。また新規現象である $2/3$ 磁化プラトーを含む多様な強磁場誘起相を発見したことは、カゴメ格子反強磁性体の強磁場下での磁気状態の統一的な理解につながる特筆すべき結果である。

よって、本論文は博士(理学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成29年1月18日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。

要旨公表可能日: 年 月 日以降